AUS DER ABTEILUNG FÜR ZAHN- U. KIEFERERSATZ
DES ZAHNÄRZTL. INSTITUTES DER UNIVERSITÄT
MÜNCHEN
VORSTAND: PROF. DR. KRANZ, LEITER PROF. DR. FALCK

# Verbindungen von Goldlegierungen durch angießen und durch löten.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
IN DER ZAHNHEILKUNDE

VERFASST U. EINER HOHEN MEDIZINISCHEN FAKULTÄT
DER BAYERISCHEN LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
ZU MUENCHEN VORGELEGT VON

Elena Berowa.
AUS PHILIPOPEL (BULGARIEN)

DRUCKEREI-ERZEUGNISSE-VERLAG W. REITHMEIER
MUENCHEN DAMENSTIFTSTRASSE 6/II LKS. AUFGANG 1
MUENCHEN 1932

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit gewidmet

Gedruckt mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät.
der Ludwig-Maximilians-Universität zu München

Referent: Prof. Dr. Falck

Als im Jahre 1904 Taggart das auch heute im Prinzip übliche Gußverfahren einführte, eröffnen sich der Zahnheilkunde eine ungeahnte Fülle neuer Wege zur Versorgung schadhafter Zähne und ihres Ersatzes. Kannte man bis dahin, um ein Beispiel herauszugreifen, nur die gestanzte Krone, die an Festigkeit und Dauerhaftigkeit nicht immer das leistete, was man von ihr verlangen mußte, so konnte man jetzt ohne Schwierigkeit den Kronendeckel je nach Lage des Falles so gestalten, daß er allen unseren Anforderungen genügte. Ein Gegenzahn aus Porzellan bedeutete für den dünnen, gestanzten Kronendeckel immer eine Gefahr, da das Porzellan wie ein Schleifstein bald das Gold durchscheuert hatte.

Während nun die Technik des Goldgusses in ihren Grundzügen dieselbe geblieben ist, wie sie Paggart angegeben hat, so haben sich im Laufe der Zeit verschiedene Fragen ergeben, besonders in der Hinsicht, wie sich das angegossene Gold zum eingebettenden Ring oder Stift verhält. Vereinigt sich das Gußgold so innig mit dem Ring, daß ein nachträgliches Löten unnötig ist, oder müssen wir das Gußstück mit dem Ring durch Lot versichern?

Gerade diese Frage soll durch eine Reihe von Versuchen geklärt und noch dahingehend erweitert werden, wie Goldlegierungen derselben und verschiedene Zusammensetzungen sich bezüglich des Angießens verhalten.

Können wir das Löten ersparen, so haben wir einen erheblichen Vorteil bei der Herstellung unserer Goldarbeiten gewonnen, denn jeder Praktiker weiß, daß das Lot häufig eine Verfärbung des Metalles befördert, daß wiederholtes Löten uns zwingt zu einem immer leichter fliesenden Lot zu greifen und schließlich, was wohl die größte Gefahr ist, daß durch das Löten nicht selten eine Sprödigkeit und dadurch Rißbildung eintritt, wodurch unser Gußstück unbrauchbar werden kann. Daß das Verfahren des Angießens gegenüber dem Löten noch eine Arbeits-, Material- und Zeitersparnis bedeutet, sei nur nebenbei bemerkt.

Um festzustellen, ob die Verbindung des Gußstückes mit seiner Unterlage eine so innige ist, daß ein Verlöten sich erübrigt, habe ich meine Versuchsobjekte geschliffen, auf Hochglanz polliert, angeätzt und mit mikroskopischen Schliffbild das Verhalten der Kristallstruktur an den Verbindungsstellen beobachtet. Unter dem Begriff „Löten" versteht man die Vereinigung zweier

gleichartiger oder verschiedener Metalle mit Hilfe eines dritten (Lot), das mit dem Werkstück einen Lösungsvorgang (Legierung) eingehen muß, Man bezeichnet eine Lötung nur dann als vollkommen, wenn die Kristalle des Lotes unmittelbar in die der zu lötenden Objekte hineinwachsen, so daß man im allgemeinen keine andere Grenze als die durch Größenunterschiede bedingte, die infolge der Verarbeitung oder der Abkühlungsgeschwindigkeit entstanden sind, bemerkt. Dieses Kriterium kann bei meinen Versuchen als entscheidend für eine mehr oder weniger vollkommene Verbindung angesehen werden und man könnte in all den Fällen, wo ein Hineinwachsen der Kristalle des Gußgoldes in die der Unterlage stattgefunden hat, von einer Verbindung sprechen, die allen Ansprüchen genügt, das also ein nachträgliches Löten überflüssig macht.

Zu meinen Versuchen habe ich eine Anzahl der in der Zahlheilkunde gebräuchlichsten Goldlegierungen und bin dabei so vorgegangen, daß das Gußstück auf ein Blech oder einen Draht derselben oder einer anderen Legierung aufgegossen wurde, in engster Ablehung an die Verhältnisse, wie sie in der Praxis üblich sind. Wenn ich vorhin ausführte, daß als Kriterium für eine vollkommene Verbindung das Verhalten des Kristallgefüges ausschlaggebend ist, so ist damit noch nicht ohne weiteres gesagt, daß in allen Fällen, wo dieses Aufeinanderwachsen nicht beobachtet werden hann, ein nicht genügender Halt vorhanden ist. Wird beispielsweise ein Kronendeckel auf ein Ringblech gegossen so kann — auch wenn ein ununterbrochener Uebergang der Kristalle nicht vorhanden ist, trotzdem genügender Halt gewährleistet sein und zwar dadurch, daß durch Umbrödeln des Randes und durch die Kontraktion des erhaltenden Gusses eine derartige Verankerung stattfindet, die ein Losreissen unmöglich macht. Da aber diese Verhältnisse nicht in allen Fällen zu erreichen sind, lasse ich diese Art der Befestigung unberücksichtigt und nehme als Wertmesser für die innige Verbindung die oben beschriebene Verwachsung der Kristalle.

## Material.

Für meine Versuche verwandte ich folgende Goldlegierungen im Anlieferungszustand der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt Pforzheim.

Als Drähte für Stifte, Klammern, Bügel kommen in Frage:

Orthallor – 18 kar Goldleg. mit 8% Platin, einem Schmelzintervall von 980° – 900° C.
Pinallor I 18 kar. Goldlegierung mit 5% Plattin S.J.-990-905° C.
Pinallor II 18 kar. Goldlegierung mit 10% Plattin S.J.1163-1040° C.
Platallor 18 kar. Goldlegierung mit 3% Pt. S.J. 915-860° C,

Als Gussgold verwandte ich 18 kar. (750/6), 20 kar, (833/4) und 22 kar. (917/2) Legierungen, auch Weissgold, das jetzt in der Zahntechnik immer mehr Eingang findet, wurde zu den Versuchen herangezogen.

Von den Gußgolden enthält 22 karätige - mit der Bezeichnung 917/2 auf 917/000 Gold ein mehr von Kupfer als Silber, sein Schmelzpunkt beträgt 1000° C., das 20 kar. (Bezeichnung 833/4) hat als Rest etwa die gleiche Menge Silber und Kupfer, sein Schmelzpunkt liegt bei 930° C., und das 18 karätige endlich (Bezeichnung 750/6) hat als ternäre Legierung ebenfalls den gleichen prozentualen Anteil Silber und Kupfer und einen Schmelzpunkt von 880° C.

Als quaternäre Gusslegierung kam ein Material in Betracht, das neben 5% Pt. 70% Gold und als Rest Silber und Kupfer zu etwa gleichen Teilen enthält bei einem Schmelzintervall von 938—870° C (Bezeichnung 50/700/6).

An Weissgold wurde ein Stanz- und Gußweißgold verarbeitet. Beide enthalten an entfärbenden Komponenten etwa 20% Metalle der Platingruppe neben Silber, Das Schmelzintervall des ersteren liegt zwischen 1160—1050°. Der Unterschied ist durch den mehr oder minder großen Zusatz von Nichtedelmetallen bedingt. Beide enthalten ungefähr 810/000 Edelmetalle (19,5 Karat) und dürften als quinäre Legierungen anzusprechen sein.

## Versuche.

Es wurden folgende Versuche angestellt:

1. 833/4 in Blechform mit Tinnol-, einem Weichlot — auf Messingwürfel gelötet.
2. Dasselbe mit Goldlot — Hartlot — auf Unterlage gelötet.
3. 833/4 Blech zu einem Block gegossen, der langsam in der Muffel erkaltete.
4. der gegossene Block homogenisiert.
5. Guss (unter 4) geglüht, gehämmert und gewalzt.
6. Neuer Block gegossen aus 833/4, Blech nach dem Guss gehämmert, gewalzt und über der Flamme erhitzt.
7. Guss Nr. 6 im Ofen bis 650° C. 3/4 Stunde erhitzt.

9, 10, 11. Goldblech 750/6 mit 833/4 umgossen.
12. 833/4 Guss auf 833/4 Blech.
13. Stanzweissgold (Anlieferungszustand) Blech mit Tinnol auf Unterlage gelötet.
14. Gussweissgold auf Stanzweissgold gegossen.
15. Pinalor I in Gold 50/700 /6 gegossen.
16. Pinalor I in Gold 917/2 „
17. Pinalor I in Platalor „
18. Pinalor II 50/700 /6 gegossen.
19. Pinalor II in 833/4 „
20. Pinalor II in Platalor „
21. Orthallor in 50/700/6 „
22. Orthallor in 833/4 „
23. Orthallor in 917/2 „

Um richtige Vergleichswerte zu erhalten, sind alle Objekte der Versuche 1—14 bei einer Vergrösserung von 110 linear, diejenigen von 15—23 von 80 linear aufgenommen.

Da die Materialien, die wir von den Scheideanstalten beziehen, durchwegs durch unsere Verarbeitung Form- und Strukturveränderungen erleiden, habe ich an einer Reihe von Schliffen diese Änderungen im inneren Aufbau anschaulich gemacht, weil auf diese Weise das Verständnis für die beim Angiessen sich zeigenden Strukturen erleichtert wird. Wenn man ein Goldblech — in diesem Falle ein Blech 833/4 von 0,2 mm Stärke — im Anlieferungszustand betrachtet, so findet man als Folge der vorausgegangenen Kaltbearbeitung, also Hämmern, Walzen, Strecken, ein sehr feines Kristallkorn, das anf Verhältnismässig hohe Härte des Werkstücks schliessen lässt. Abb. 1. Wird dieses Blech einige Minuten höheren Temperaturen ausgesetzt, also z. B. einem Glühprozess oder wie in diesem Fall einer Lötung mit Hartlot, d. h. einem Goldlot, dessen Schmelzpunkt etwa 100° unter dem des Bleches liegt, unterworfen, so verliert das Blech an Härte, es wird weicher und dehnbarer und diese Änderung der Eigenschaft lässt sich auch im Gefüge nachweisen. Abb. 2 zeigt dasselbe Gold nach dieser Behandlung. Das kleinkörnige Gefüge hat einem grösseren Platz gemacht. Diese Änderung ist auf einen Vorgang zurückzuführen, den man als Rekristallisation oder Einformung bezeichnet und dadurch charakterisiert, dass infolge der Warmbehandlung einige Kristalle auf Kosten ihrer Nachbarn anwachsen und dann das besondere Rekristallisationsgefüge zeigen. Bedingung für das Auftreten der Rekristallisation ist aber vorherige Kaltbeanspruchung, also in diesem Fall das Walzen des Bleches in der Scheideanstalt. Ein Guss, der nicht vor-

her einer Bearbeitung durch Hämmern, Pressen etc, ausgesetzt ist, zeigt auch bei noch so langer Erhitzung keine Rekristallisationserscheinungen. Datür mögen die nächsten Bilder den Beweis liefern. In Abb. 3 sehen wir die Oberfläche eines gegossenen Blockes aus demselben Material wie es Abb. 1 und 2 zeigt. Gold der Legierung 833/4 wurde auch hier verwandt, aber die Korngrösse hat sich ganz erheblich geändert. Statt hunderter von Kristallen sehen wir nur einige wenige, dafür aber ausserordentlich grosse Körner. Diese Änderung ist dadurch bedingt, dass das Blech aus dem festen in den flüssigen Zustand übergeführt und aus dieser Phase heraus wieder kristallisiert ist. Dabei bilden sich je nach der mehr oder minder grossen Abkühlungsgeschwindigkeit und der Anzahl der Kristallisationszentren grössere oder kleinere Kristalle, die aber immer noch grösser sind als diejenigen eines durch Kaltbearbeitung beanspruchten Materials, wo durch Kornzerfall und Kornzertrümmerung das feinkörnige Gefüge zustande kommt. Die Abb. 3 zeigt noch eine besondere Erscheinung, nämlich Dendriten oder Wachstumskristalle, d. h. strichförmige, dunkle Einschlüsse, die dadurch entstanden sind, dass während der Dauer der Abkühlung, d. h. also hier der Kristallbildung eine genügende Diffusion nicht stattgefunden hat und so Kerne der höherschmelzenden Komponenten — also wahrscheinlich Kupfer — zuerst ausgeschieden wurden, an die sich dann der Rest der Schmelze anlagerte. Solche dendritenhaltige Güsse nennt man inhomogen und diese Inhomogenität führt nicht nur leicht zu Verfärbungen des Materials im Munde, sie bedingt auch vielfach die schnellere Korrosion. Eine Beseitigung dieser Inhomogenität ist leicht möglich, wenn man das Objekt längere Zeit Temperaturen aussetzt, die nahe an dem Schmelzpunkt liegen. So zeigt Abb. 4 den homogenisierten Guss. Man sieht, dass die Wachstumskristalle verschwunden sind, die Diffusion ist also eingetreten, man sieht aber auch weiter, dass die Kristalle nicht weiter gewachsen sind, trotzdem das Material lange und erheblich erhitzt wurde. Weiter wurde ein Gussblock aus 833/4 hergestellt (Gefüge wie Abb. 4) nur gehämmert und gewalzt. Wir sehen dann in Abb. 5 ein Gefüge, das dem der Abb. 1 ähnelt und zwar bedingt durch die Kaltbearbeitung. Wird nun dieses Material wieder erhitzt, so tritt die Rekristallisation ein und zwar um so kräftiger, je länger und höher erhitzt wird. Abb. 6 zeigt das Gefüge des in Abb. 5 abgebildeten Schliffes nach einfachem Erhitzen über der offenen Flamme. Man sieht ein ausgesprochenes Rekristallisationskorn, das aber noch beträchtlich wächst, wenn

man das Objekt längere Zeit (Abb. 7) höheren Temperaturen aussetzt.

Die nächsten Bilder zeigen nun das Angiessen einer Goldlegierung an ein Stück Goldblech. Es wurde hier ein 18 karatiges, etwa 0,3 mm starkes Blech (750/6) mit Gold der Legierung 833/4 umgossen. In der Nähe des Eingusses, also an der Stelle, wo das möglicherweise etwas überhitzte, flüssige Gold das Blech getroffen hat, sehen wir eine Struktur (Abb. 9) ähnlich der eines gegossenen Materials, nämlich sich mit Flächen berührende grosse Kristalle, von einer Blechstruktur ist nichts mehr zu sehen — also einer Struktur, die ähnlich aussehen müsste wie in Abb. 1. Es scheint, dass hier das Blechmaterial — dessen S. P. 880° C beträgt — unter dem Einfluss des aufschiessenden heisseren Materials — den der SP. der Legierung 833/4 liegt ja bei 930° C — vollständig verflüssigt wurde und das dann aus 750/6 und 833/4 eine völlig neue Legierung entstanden ist, die eine ausgesprochene Gusstruktur zeigt. Abb. 10 zeigt den Übergang der Stelle aus Abb. 9 und einer dem Einguss etwas entfernteren. Hier hat also das einschiessende Gold schon eine geringfügige Abkühlung erfahren und die Folge davon ist nur eine teilweise Verflüssigung des Bleches (rechte Seite), während weiter links sowohl die unter dem Einfluss des aufströmenden heissen Goldes entstandene Rekristallisationsstruktur des Bleches noch deutlich zu erkennen ist, auch die Grenzen des Bleches sind durch eine feine Linie — die wahrscheinlich als ein Oxydhäutchen anzusprechen ist — klar angedeutet. Anschliessend gibt Abb. 11 die Verhältnisse an der am weitesten vom Einguss entfernten Stelle wieder. Nicht nur ist hier das Rekristallisationskorn kleiner, auch die Kristalle des Gussgoldes sind hier entsprechend der kürzeren Abkühlungsgeschwindigkeit weniger gross als in Abb. 10 und 9.

Während die Verbindung des Bleches in Abb. 9 einwandfrei zu bezeichnen ist, mag sie in Abb. 10 noch angehen, in Abb. 11 dagegen ist sie nicht vollkommen.

Im Schliffbild 12 ist dargestellt, wie sich die Verhältnisse gestalten, wenn man 833/4 Legierung auf ein 0,2 mm starkes Blech derselben Legierung giesst. Auch hier sieht man, dass eine Rekristallisation der Kristalle des eingeschlossenen Blechs stattgefunden hat, ein Übergang der Kristalle des Gussgoldes in die des Blechs hat jedoch nicht stattgefunden, allenfalls kann man an zwei oder drei Stellen diese Verbindung beobachten. Da

jedoch an diesen Stellen wie im ganzen Verlauf eine durch einen feinen Strich gekennzeichnete Grenze zu sehen ist, wird man die Verbindung als nicht einwandfrei und sicher ansehen müssen. Es ist anzunehmen, dass in diesem Fall keine Überhitzung des Gusses stattgefunden hat und da die Schmelzpunkte hier nicht wie bei dem vorherigen Versuch differieren, ist auch eine Verflüssigung des Bleches durch das aufschiessende Gussgold unterblieben.

Abb. 13 zeigt das Gefüge des Stanzweissgoldes, eines Blechs von 0,2 mm Stärke im Anlieferungszustand, also so wie es von der Scheideanstalt geliefert wird. Sinngemäss gilt hier bezüglich der Korngrössen dasselbe wie für die Abb. 1 es bereits geschildert wurde. Dieses Weissgoldblech wurde nun ebenfalls umgossen und zwar mit Gussweissgold, einem Material, dessen Schmelzpunkt etwa 100° C tiefer als der des Stanzweissgoldes liegt. Hier war also von vornherein nicht mit einer Verflüssigung des Blechs zu rechnen. Tatsächlich ist auch diese Verflüssigung nicht eingetreten (Abb. 14) und trotzdem kam eine durchaus genügende Verbindung zustande, denn an fast allen Stellen finden wir ein Hineinwachsen der Kristalle des Angusses in die des Blechs. Dass sich hier kein Oxydhäutchen zeigt liegt wahrscheinlich an der infolge des hohen Pt-Zusatzes bedingten geringeren Oxydation des Materials. Noch eine Eigenart zeigt sich auf diesem Bild. Während bei den früher gezeigten Abbildungen stets das Gussgold grössere Kristalle zeigte als das Blech, finden wir hier die umgekehrten Verhältnisse. Hier zeigt das Blech, dessen Struktur vor dem Anguss aus Abb. 13 zu ersehen ist, ein Gefüge, das infolge Rekristallisation noch grösser als das Gefuge des angegossenen Materials ist. Die Erklärung ist darin zu suchen, dass alle Pt-haltigen Legierungen eine ungleich schnellere Kristallisationstendenz zeigen als die termären, auf der Basis An-Ag-Cn aufgebauten Legierungen.

Abb. 15 bietet einen weiteren Beweis dafür, wie einwandfrei das Angiessen Pt-haltiger Legierung zu einer sicheren Verbindung führt. Das kleinkörnige Gefüge des Drahtes (Pinalor I) geht unmittelbar in das des Angusses der 5% Pt enthaltenen Goldlegierung über. Die Draht- und Goldgrenze ist nicht scharf, weil durch Rekristallation die äusseren Kristalle des Drahtes gewachsen sind. Aus Abb. 16 ist ersichtlich, dass auch höher karätige Goldlegierungen, die geringere Oxydbildung zeigen als niederkarätige mit Erfolg zum Angiessen benutzt werden kön-

nen. Abb. 17 Pt-haltiger Draht mit Pt-haltiger Goldlegierung umgossen ergibt ebenfalls sichere Verbindungsmöglichkeit. Gleichgünstige Resultate weisen Abb. 18 und 20 auf, während in Abb. 19 wieder die Oxydschicht als Ausdruck der mangelhaften Verbindung zu sehen ist. Hier wurde 833/4 Goldlegierung, deren S.P. 930° C beträgt, auf Pinallor II, d. h. auf eine 10% Pt-haltige Legierung, deren S.J. zwischen 1163—1064 liegt, aufgegossen. Wir sehen hier weder eine Rekristallisation auftreten, wahrscheinlich war das aufschiessende Gold nicht imstand infolge seiner relativ geringen Temperatur Einformungskristall zu erzeugen, noch sehen wir ein Ineinanderübergehen der Kristalle dagegen auch wieder die Andeutung einer Oxydhaut auf dem 833/4 Gold. Die folgenden Güsse ergeben wieder durchaus einwandfreie Befestigungen (Abb. 21, 22, 23). Dass in diesem Fall 833/4 mit Orthallor ein gutes Resultat ergibt, liegt wohl daran, dass die beiderseitigen SP kaum variieren 930° und 900° C.), so war es möglich, dass der Orthallordraht zur Rekristallisation angeregt durch Wachstum seiner Kristalle sich mit dem angegossenen Material verband.

## Zusammenfassung.

Aus den Versuchen geht hervor, dass geeignete Bedingungen, vorausgesetzt durch Angiessen einer Goldlegierung an eine andere sehr wohl eine so einwandfreie Verbindung erzielt werden kann, dass ein nachträgliches Löten überflüssig wird. Kurz zusammengefasst möchte ich diese Bedingungen folgendermassen angeben:

Goldlegierungen unter 917/000 fein, d. h. unter 22 Karat sind nur dann gut zu verbinden, wenn das aufschiessende Gold infolge seines höheren Schmelzpunktes oder einer über den Schmelzpunkt hinausgehenden Erhitzung eine Verflüssigung des eingebetteten Material und dann eine vollständige Legierung bedingt. Die 18 mal 12 karätigen nicht platinhaltigen Legierungen bilden beim Angiessen nicht selten Oxydhäutchen, die einer festen Verbindung im Wege stehen. Am besten und sichersten sind Pt-haltige Goldlegierungen zu verbinden, doch ist dabei zu beachten, dass die beiderseitigen Schmelzpunkte nicht allzusehr verlieren dürfen.

## Literatur.

J. Czochralski - Moderne Metallkunde.
W. Gürtler - Metalltechnische Kalender.
F. Schönbeck - Materialkunde der Zahnärztl. Technik, Verlag Meusser, Berlin 1922.
M. von Schwarz - Metallphysin.

## Lebenslauf.

Am 2. Juli 1909 wurde ich, Elena Berowa, als Tochter des Kaufmanns Pen Berowa und dessen Ehefrau Anna Berowa in Aussara geboren. Später übersiedelten meine Eltern nach Philipopel. Dort besuchte ich 4 Klassen der Volksschule und das Gymnasium. Am 12. Juli 1928 erhielt ich das Zeugnis der Reife. Das Studium der Zahnmed. begann ich im Wintersemester 1928 in München, verblieb hier die ganze Studienzeit und beendete mein Studium mit dem WS. 1932. Sommersemester wurde ich als Doctorant immatriculiert.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Falck für die Überlassung des Themas und die weitgehendste Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.